

明細書

ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)組成物およびその成形体

技術分野

[0001] 本発明は、加工性、強度、耐衝撃性、耐熱性、耐水性に優れた、植物由来の組成物及び成形体に関する。また、廃棄時に好気性、嫌気性環境下で微生物等の作用により分解し、地球上の炭素循環系に還る組成物、成形体に関する。さらには、光合成により積極的に二酸化炭素を吸収し炭水化物に変換できる植物由来の組成物、成形体であり、地球温暖化防止に期待がもたれる成形体に関する。

背景技術

[0002] 従来、プラスチックは、加工や使用のしやすさ、再利用の困難さ、衛生上の問題等から使い捨てされてきた。しかし、プラスチックが多量に使用、廃棄されるにつれ、その埋め立て処理や焼却処理に伴う問題がクローズアップされており、ゴミ埋め立て地の不足、非分解性のプラスチックが環境に残存することによる生態系への影響、燃焼時の有害ガス発生、大量の燃焼熱量による地球温暖化等、地球環境への大きな負荷を与える原因となっている。そこで、近年、プラスチック廃棄物の問題を解決できるものとして、生分解性プラスチックの開発が盛んになっている。

[0003] 一般的に生分解性プラスチックは、(1)ポリヒドロキシアルカノエート等の微生物生産系脂肪族ポリエステル、(2)ポリ乳酸やポリカプロラクトン等の化学合成系脂肪族ポリエステル、(3)澱粉や酢酸セルロース等の天然高分子といった、3種類に大別される。

化学合成系脂肪族ポリエステルの多くは、嫌気性分解しないため廃棄時の分解条件に制約があり、ポリ乳酸、ポリカプロラクトンは、耐熱性に問題がある。また、澱粉は非熱可塑性で脆く、耐水性に劣るといった問題がある。

[0004] 一方、ポリヒドロキシアルカノエートの中でも特にポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)(略称P3HA)は、好気性、嫌気性何れの環境下での分解性にも優れ、燃焼時には有毒ガスを発生せず、植物原料を使用した微生物に由来するプラスチックで、高分子量化が可能であり、地球上の二酸化炭素を増大させない、カーボンニュートラルである

、といった優れた特徴を有している。該P3HAは脂肪族ポリエステルに分類されるが、先に述べた化学合成系の脂肪族ポリエステル、天然高分子とはポリマーの性質が大きく異なり、嫌気性下で分解する性質や、耐湿性に優れる点、高分子量化が可能で有る点は特筆すべき性能である。また、P3HAが共重合体の場合、構成するモノマーの組成比を制御することで、融点、耐熱性や柔軟性といった物性を変化させることが可能である。P3HAの中でも、その融点、結晶化度が高いことから、ポリヒドロキシブチレート(略称PHB)が最も耐熱性に優れる。

この様にポリヒドロキシアルカノエートは、植物原料からなり、廃棄物の問題が解決され、環境適合性に優れるため、包装材料、食器材料、建築・土木・農業・園芸材料、自動車内装材、吸着・担体・濾過材等に応用可能な成形体に用いることが望まれている。

[0005] 一方、P3HAは加工性に関して二つの大きな問題を有する。一つは遅い結晶化速度に由来する加工性の悪さ、もう一つは高温に加熱した場合の熱分解による分子量低下である。P3HAのなかでもPHBは、融点が約175°Cと高温であり、加工温度が高くなる事から加熱加工時に非常に熱分解し易く、成形体の分子量が低下してしまうため、耐熱性は一見高いようであるが、脆い成形体となりやすい。また、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート)(略称PHBH)に関して、共重合成分のうちヘキサノエート比率が増大することで融点は低下し、加熱加工時の温度を下げることができ、熱分解を抑制しながら加工が出来るため、分子量を維持した加工ができる。しかし、ヘキサノエート比率を増大すると融点が低下してしまったため、相対的に耐熱性が低くなる傾向にある。一方、P3HAは、遅い結晶化速度を改善するために結晶核剤の添加検討が多く行われており、窒化硼素や塩化アンモニウム、タルク等の無機物がよく知られているが、植物性纖維の添加剤を結晶核剤として検討したものはない。また、共重合体の組成比を変化させずにP3HAの耐熱性を向上させるための植物性纖維添加剤の詳細な検討はなされていない。

[0006] ところで、プラスチックに植物性纖維、例えば古紙パルプを混合化する方法は古くから公知で、第一次オイルショックのときから色々な形態の植物性纖維が、主に增量の目的で混合され、近年は化学合成系脂肪族ポリエステルを安価にするための增量剤

、加工性改良剤、耐熱性改良添加剤として検討されている(特許文献1~8)。例えば、化学合成系脂肪族ポリエステルであるポリエチレンサクシネート樹脂に、麻繊維等を多量に加え、水中で混合して得られたシートを、脱水、圧縮、乾燥させ、更に高温で加熱プレスするといった多くの工程からなるものは耐熱性が向上するといった記載がある(特許文献6)。また、化学合成系である脂肪族ポリエステルに植物性繊維を混合することで、水分に接触させたときに繊維が膨潤し、成形体にクラックが入り生分解しやすくなるといった記載があるが、実際の使用において吸水による成形体の破損が懸念され、好ましくない(特許文献4)。最近学会発表された情報(非特許文献1)によれば、化学合成系ポリエステルであるポリブチレンサクシネートに竹繊維、炭化竹繊維、表面処理竹繊維を混合した場合、引張り、曲げ弾性率、曲げ最大強度は向上するが、引張り強度や耐衝撃性は低下する問題があることや、化学合成系脂肪族ポリエステルであるポリ乳酸に対してケナフ繊維を添加した場合、耐熱性向上や結晶化促進効果、曲げ弾性率が向上するが、曲げ最大強度や耐衝撃性が低下するといった問題が開示されている。このように、多くの化学合成系脂肪族ポリエステルへの植物性繊維の添加により、強度や耐熱性は向上するものの、耐衝撃性は低下する傾向にあり、これはポリエステルと植物性繊維の界面密着性が十分でないことに起因していると考えられている。

[0007] また、一般のプラスチックの強化剤として使用されているガラス繊維は、廃棄物焼却時に残存するため、植物性繊維を代替物として使用する試みもあるが、プラスチックとの界面密着性が悪いため、表面処理を実施して使用されている。植物性繊維の表面処理にはシラン系カップリング剤やグリオキサール等が使用されており、可能であれば表面処理を施さずに使用することが望まれている。

さらに、二酸化炭素削減目標値を課した京都議定書の発効が確実味をおびてきており、二酸化炭素を吸収し炭水化物に変換(二酸化炭素を固定化)し、地球温暖化防止効果を有する物質は非常に注目度が高く、積極的使用が望まれている。

[0008] 特許文献1:特開2001-335710号公報

特許文献2:特開2002-356562号公報

特許文献3:特開2002-69303号公報

特許文献4:特開平10-273582号公報

特許文献5:特開平11-315197号公報

特許文献6:特開平9-169897号公報

特許文献7:特開平6-345944号公報

特許文献8:特開平5-39412号公報

非特許文献1:第14回プラスチック成形加工学会年次大会予稿集(平成15年6月2日発行)

発明の開示

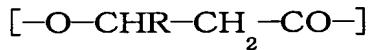
発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上述の化学合成系脂肪族ポリエステルや澱粉等の天然高分子で達成が困難な、加工性、強度、耐衝撃性、耐熱性、耐水性に優れ、廃棄時に好気性、嫌気性環境下で微生物等の作用により分解しうる組成物、成形体、さらに、地球上の二酸化炭素を積極的に固定化できる植物由来の組成物、成形体を得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意研究を重ねた結果、微生物から生産される特定のP3HAとケナフ纖維を混合して組成物とした場合に、組成物の結晶化速度が向上し、耐熱性、弾性率、強度、耐衝撃性が向上し、さらに、成形体表面積に対しケナフ纖維が占める面積が特定の比率の場合は、耐水性も優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] 即ち、本発明の第1は、ケナフ纖維と、微生物から生産される式(1):



(式中、Rは C_nH_{2n+1} で表されるアルキル基を表し、nは1～15の整数を表す。)で示される繰り返し単位からなるポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)(略称P3HA)からなる組成物に関する。

好ましい実施態様としては、P3HAが、前記式(1)のRにおいてn=1及び3の繰り返し単位からなるポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート)である、上記組成物に関する。

[0012] より好ましくは、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート)の共重合成分の組成比が、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)／ポリ(3-ヒドロキシヘキサノエート)=99／1～80／20(mol/mol)であることを特徴とする上記組成物；

さらに好ましくは、組成物全体中、ケナフ纖維1～70wt%、P3HA99～30wt%よりなる上記組成物；

特に好ましくは、ケナフ纖維の最長纖維長が20mm以下であることを特徴とする上記組成物；

最も好ましくは、示差走査熱量測定法によるDSC曲線において、P3HA単体の融点よりも30°C以上高い温度から10°C/分で降温した場合に、結晶化に由来する発熱ピークが存在し、同じ条件で作製した試料から測定したP3HA単体の熱変形温度(T_h)と、ケナフ纖維とP3HAからなる組成物の熱変形温度(T_{h*})が、 $T_{h*} > T_h$ の関係にあることを特徴とする上記組成物に関する。

[0013] 本発明の第2は、曲げ弾性率、曲げ最大強度、IZOD衝撃値が、ケナフ纖維とP3HAからなる組成物の重量平均分子量(Mw)の±10%以内の重量平均分子量(Mw)を有するP3HA単体の値以上となることを特徴とする上記組成物に関する。

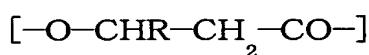
本発明の第3は、上記組成物からなる射出成形体に関する。好ましい実施態様としては、射出成形体の曲げ弾性率、曲げ最大強度、IZOD衝撃値が、ケナフ纖維とP3HAからなる組成物の重量平均分子量(Mw)の±10%以内の重量平均分子量(Mw)を有するP3HA単体の値以上となることを特徴とする上記射出成形体に関する。

本発明の第4は、上記組成物からなるフィルムもしくはシート状物の成形体、又はそれを用いたプレス成形体に関する。

本発明の第5は、成形体表面積に対し、ケナフ纖維が占める面積割合が50%以下であることを特徴とする上記組成物からなる成形体に関する。

[0014] まず、本発明の組成物について説明する。

本発明の組成物は、ケナフ纖維と、微生物から生産される式(1)：



(式中、Rは C_nH_{2n+1} で表されるアルキル基を表し、nは1～15の整数を表す。)で示される繰り返し単位からなるポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)からなる組成物である。

[0015] 本発明で用いるポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)は、上記式(1)で示される3-ヒドロキシアルカノエートよりなる繰り返し構造を有し、かつ微生物から生産される脂肪族ポリエステルである。

なお、微生物としては、当該ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)を生産するものであれば特に限定されない。

[0016] 本発明で用いるP3HAとしては、具体的には、上記3-ヒドロキシアルカノエートのホモポリマー；上記3-ヒドロキシアルカノエートの2種以上の組み合わせからなる共重合体、つまりジーコポリマー、トリーコポリマー、テトラーコポリマー等；これらホモポリマー、コポリマー等から選ばれる2種以上のブレンド物等が挙げられる。

中でもRのアルキル基において、n=1の3-ヒドロキシブチレート、n=2の3-ヒドロキシバリレート、n=3の3-ヒドロキシヘキサノエート、n=5の3-ヒドロキシオクタノエート、n=15の3-ヒドロキシオクタデカノエート等のホモポリマー；これら3-ヒドロキシアルカノエート単位2種以上の組み合わせからなる共重合体、つまりジーコポリマー、トリーコポリマー；これらのブレンド物が、好ましく使用できる。

[0017] また、n=1の3-ヒドロキシブチレート(3HBともいう)とn=3の3-ヒドロキシヘキサノエート(3HHともいう)の共重合体であるポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート)(P(3HB-co-3HH)もしくはPHBHともいう)がより好ましく、その組成比が3-ヒドロキシブチレート/3-ヒドロキシヘキサノエート=99/1-80/20(mol/mol)であるものが更に好ましい。

なお、本明細書では、名称において各モノマー名を「-コ-」でつなげて記載しているものは、共重合体を表している。

[0018] 本発明に使用されるケナフ繊維は、アオイ科ハイビスカス属の一年草であり、別名をホワイトハイビスカスともいケナフの繊維である。

ケナフを大別すると、*Hibiscus Sabdariffa*、*Hibiscus Cannabinus*の二種になり、それぞれタイケナフ、キューバケナフ等と呼ばれることもある。日本では青皮1-5号、神大1号、Cuban、Tainung1-2、Everglades41、Whiten、Non Soon 1-2、Keaw Yai、Khon Kaen50-60、Roslle、オクラ、トロロアオイ、粵豊1号等という名称で知られている。

本発明で使用されるケナフは、その種類や産地の限定は特に無いが、入手しやすさの観点から*Hibiscus Cannabinus*が好ましい。

[0019] ケナフは、成長が極めて早く、約半年で茎の太さが2～10cm、高さが3～5mに達し、短期間で多くの収穫が可能で、単位面積当たりの纖維収穫量が多い。ケナフは、酸性土壌や塩分の強い土壌でも育つため、アフリカ、東南アジア、中国、インド、ロシア、カリブ海沿岸、米国南部等で広く栽培されている。また、近年日本でも栽培が盛んになっている。
更に、ケナフには、二酸化炭素の固定化効果が期待できる。

[0020] このケナフの茎は、茎の皮纖維の韌皮部と茎の中心にあるコア部から構成されており、それぞれ異なる性質を有する。韌皮部はケナフの茎の3割を占め、韌皮から得られる纖維は長くて強度に優れている。ケナフ韌皮纖維の引張り強度は約480MPa、引張り弾性率は約18GPaである。コア部はケナフの茎の7割を占め、粉碎する等して短纖維、粉体とすることができます。本発明に好ましく使用されるのは、成形性、物性改良の観点から、ケナフの韌皮から得られる纖維である。但しコア部から得られる短纖維や粉体も增量剤として使用可能である。

[0021] ケナフ纖維は基本的に吸湿し易いため、P3HAと混合する前に乾燥する事が好ましい。乾燥は、組成物加熱成形時に水分の気化による気泡等を生じないレベルまで適宜実施すればよい。また、適度に乾燥している方が樹脂と混練する場合に開纖されやすい。但し、ケナフ纖維のセルロース中のフリーの水酸基が縮重、減少するような条件(例えば200°C以上の環境で数時間)で乾燥すると、P3HAとの親和性、接着性が低下し易くなる傾向がある。

[0022] また、混練前のケナフの纖維長は特に限定されず、混練装置の能力により適宜調整されるが、通常は10cm以下が好ましい。纖維長が10cmを超えると、嵩高さから混練装置に投入しがたくなる場合や、纖維束がほぐれにくくなる場合がある。得られる組成物中のケナフ纖維は、混練装置の剪断により10cm以下の適度な大きさに切断、分散される。

[0023] 本発明のケナフ纖維とP3HAからなる組成物は、組成物全体中、ケナフ纖維含有量は1wt%以上が好ましく、1wt%～70wt%であることがより好ましい。ケナフ纖維の

含有量が1wt%未満の場合、ケナフ纖維を添加することによって得られる各種効果(結晶化促進剤、耐熱性向上剤、耐衝撃性向上剤としての効果等)が発現しにくくなる傾向がある。また、ロール成形機等を用いて開放系で混練する場合は、ケナフ纖維を多量に混合する事も可能であるが、押出成形機によって混練を実施する場合は、ケナフ纖維の含有量が70wt%を越えると、混練物の粘度が高くなり、熱可塑性樹脂として機能しにくくなり、押出組成物を安定して得られにくい場合がある。但し、低分子量で低粘度のP3HAを使用するか、或いは、可塑剤及び／又は滑剤及び／又は他の低粘度樹脂等を混合する方法により、押出成形機の負荷を下げて組成物を得ることも可能である。

特に、組成物全体中、ケナフ纖維が1～70wt%、P3HAが99～30wt%含有される組成物が好ましい。

[0024] 本発明のケナフ纖維とP3HAから得られる組成物中において、ケナフ纖維の最長纖維長は20mm以下であることが好ましい。

最長纖維長が20mmを越える場合は、フィルム加工時等にケナフ纖維が剥離して毛羽立つ場合があつたり、表面への露出面積が高くなる場合があつたり、結晶化促進剤としての効果が明確でない場合がある。

ここで、最長纖維長とは、組成物又は組成物から得られた成形体中のケナフ纖維(束)の一つを観察した場合の最長部分の長さのことであり、少なくとも合計400mm²以上を観察した際の最長纖維長をケナフ纖維の最長纖維長とする。具体的な測定方法は、後述の実施例の項に記載したとおりである。

また、最長纖維長が20mm以上との判定は、観察範囲内で10纖維(束)に1纖維(束)の確率で20mm以上のケナフ纖維(束)が存在するような場合を言う。

[0025] 本発明のケナフ纖維とP3HAから得られる組成物は、示差走査熱量測定法による結晶固化性(結晶核剤)評価、DSC曲線において、P3HA単体の融点よりも30℃以上高い温度から10℃／分で降温した場合に、結晶化に由来する発熱ピークが存在し、P3HAの結晶化において、ケナフ纖維が結晶核剤として寄与することが好ましい。特にP3HAの共重合体において、融点を低下させる共重合成分が増大した場合に、高温度で加熱加工すると、結晶化が遅くなり加工性が低下する場合がある。

[0026] 具体的にPHBHで例示すると、3-ヒドロキシヘキサノエート単位の含有量がPHBH全体中8mol%になると融点は $140^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ になる(PHBホモポリマーの融点は 175°C 程度)が、上記示差走査熱量測定法による結晶固化性(結晶核剤)評価で、溶融させるため温度を 200°C まで加熱した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で冷却する場合には、再結晶化に由来する発熱ピークが存在しない。しかしケナフ纖維を添加すると、冷却時に結晶化に由来する発熱ピークが存在し、ケナフ纖維には結晶化を促進する結晶核剤効果がある。

また、3-ヒドロキシヘキサノエート単位の含有量がPHBH全体中3mol%の場合、融点は $150^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ で、上記の結晶固化性評価において 200°C で溶融後、冷却時に発熱ピークが存在(再結晶化)する場合もあり、ケナフ纖維を添加しない場合でも結晶化しやすい共重合比率のものもある。しかし、3-ヒドロキシヘキサノエート単位の含有量がPHBH全体中3mol%の場合も、ケナフ纖維添加により結晶化が促進され、冷却時の再結晶化に由来する発熱ピークが、3-ヒドロキシヘキサノエート単位の含有量がPHBH全体中3mol%の融解温度により近い温度となる。ただし、上記の結晶固化性評価において、再結晶化に由来する発熱ピークが存在しない場合、ケナフ纖維添加による結晶化促進効果が明確でない場合がある。

[0027] 本発明のケナフ纖維とP3HAから得られる組成物は、同じ条件で作製した試料から測定したP3HA単体の熱変形温度(T_h)と、前記ケナフ纖維とP3HAからなる組成物の熱変形温度(T_{h*})が、 $T_{h*} > T_h$ の関係にあることが好ましい。 $T_{h*} \leq T_h$ の場合、ケナフ纖維とP3HAから得られる組成物中のケナフ纖維の分散状態が不適切な場合、例えば組成物中に気泡が多数混入していたり、纖維が凝集塊を形成し、均一に分散していない場合、従来の技術と同じく、ケナフ纖維が增量剤としての効果のみ示しているか、若干の結晶核剤効果があるのみで、耐熱性の改善が得られにくい場合がある。

なお、熱変形温度の具体的な測定方法は、後述の実施例の項に記載したとおりである。

[0028] 本発明のケナフ纖維とP3HAから得られる組成物は、同じ配合、且つ、同じ成形条件で作製した試験片を用いて、曲げ弾性率、曲げ最大強度、IZOD衝撃値を測定し

た時に、曲げ弾性率、曲げ最大強度、IZOD衝撃値の各物性値が、ケナフ纖維とP3HAから得られる組成物の重量平均分子量(M_w)の±10%以内の重量平均分子量(M_w)を有するP3HA単体の各物性の値以上となることが好ましい。

組成物の各物性値が、P3HA単体の各物性の値未満である場合、ケナフ纖維とP3HAから得られる組成物中のケナフ纖維の分散状態が不適切であり、従来の技術と同様、強度や物性バランスに劣る物となる場合がある。

ここで、同じ成形条件とは、最終的な曲げ弾性率、曲げ最大強度、IZOD衝撃値測定用試験片を作製する成形条件のことであり、組成物をペレット化する条件は除く。なお、曲げ弾性率、曲げ最大強度、IZOD衝撃値、重量平均分子量の具体的な測定方法は、後述の実施例の項に記載したとおりである。

[0029] 本発明のケナフ纖維とP3HAから得られる組成物は、公知の方法で作製することが出来る。

例えば、P3HAを加熱溶融してケナフ纖維を混合する方法としては、単軸押出機、2軸押出機、ニーダー、ギアポンプ、混練ロール、攪拌機を持つタンク等の機械的攪拌による混合や、流れの案内装置により分流と合流を繰り返す静止混合器の応用等が挙げられる。加熱溶融の場合、熱分解による分子量低下に注意して混合する必要がある。

また、可溶溶媒中にP3HAを溶解して、ケナフ纖維を混合してもよく、その場合、室温に放置する等して溶媒を除去し、本発明の樹脂組成物を得る方法もある。この場合の可溶溶媒とは、クロロホルムや酢酸エチル等が挙げられる。この方法の場合、例えば粉碎器での粉碎処理やカード機での開纖処理等を行うことにより、ケナフ纖維を予め良く開纖する等した方が、溶媒揮発後における組成物中のケナフ纖維の分散状態が良好となる。

また、微生物菌体内からP3HAを抽出し、微生物の殻等を取り除き精製する段階において得られるスラリーに、ケナフ纖維を添加してもよく、例えば、P3HAの精製段階の内、メタノール洗浄を行う工程中にケナフ纖維を添加する例等が挙げられる。

[0030] 本発明のケナフ纖維とP3HAから得られる組成物は、上記したような押出機成形機を用いて、ペレット状やブロック状、フィルム状、シート状に加工しても良いし、射出成

形する事も可能である。P3HA中のケナフ纖維の分散性や、P3HAとの接着性が良好となるように一旦ペレット化した後、再度押出成形機でフィルム状、シート状に加工したり、射出成形してもよい。また前述したように、ロール成形機を使用すればケナフ纖維の混合比率が高い場合でも加熱混練し、フィルム化やシート化が可能である。

[0031] 本発明の組成物から得られたフィルムやシートは、単独のP3HAよりも溶融時のドローダウン性や離型性に優れるため、加熱による金型真空成形を実施しやすく、当該フィルムやシートを用いたプレス成形体とすることもできる。

[0032] 本発明のケナフ纖維とP3HAから得られる組成物からなる成形体は、その外部に接觸できる表面の表面積に対し、ケナフ纖維が占める面積割合が50%以下であることが好ましい。

成形体の形状やケナフ纖維の最長纖維長、分散性にも依るが、ケナフ纖維の占める面積割合が50%より大きいと、長期的に使用する物品や水分の多い環境下で使用する物品を作成した場合に、表面に露出したケナフ纖維が水分を吸収、膨潤し、成形品にクラックが発生する場合がある。

なお、成形体表面積に対するケナフ纖維が占める面積割合の具体的な測定方法は、後述の実施例の項に記載したとおりである。

[0033] 本発明のケナフ纖維とP3HAから得られる組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で公知の添加剤を添加することが出来る。

公知の添加剤としては、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂や、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等の芳香族ポリエステル樹脂等の汎用プラスチックや、ポリ乳酸系樹脂、その他、脂肪族ポリエステル系樹脂等、他の生分解性樹脂において、増粘剤や結晶核剤として効果を示すもの等が挙げられる。例えば、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化ケイ素及びケイ酸塩、亜鉛華、ハイサイトクレー、カオリン、塩基性炭酸マグネシウム、マイカ、タルク、石英粉、ケイ藻土、ドロマイド粉、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アンチモン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、アルミナ、ケイ酸カルシウム、窒化ホウ素、架橋高分子ポリスチレン、ロジン系金属塩や、ガラス纖維、ウィスカー、炭素纖維等の無機纖維や、人毛、羊毛、竹纖維、パルプ纖維等の有機纖維等が挙げられる。ケナフと類似の他の植物代替種、アオイ

科フヨウ属一年草植物、シナノキ科一年草植物の纖維も使用することが出来る。また、必要に応じて、顔料、染料等の着色剤、無機系又は有機系粒子、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の安定剤、滑剤、離型剤、撥水剤、抗菌剤、その他の副次的添加剤を配合することができる。上記添加剤は、1種あるいは2種以上用いても構わない。

[0034] 本発明のケナフ纖維とP3HAから得られる組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で可塑剤を併用することも可能である。可塑剤を使用することで、加熱加工時、特に押出加工時の溶融粘度を低下させ、剪断発熱等による分子量の低下を抑制することが可能であり、場合によっては結晶化速度の向上も期待でき、更にフィルムやシートを成形品として得る場合には伸び性等を付与できる。

[0035] 可塑剤としては、エーテル系可塑剤、エステル系可塑剤、フタル酸系可塑剤、リン系可塑剤等が好ましく、ポリエステルとの相溶性に優れる点からエーテル系可塑剤、エステル系可塑剤がより好ましい。

エーテル系可塑剤としては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリオキシアルキレングリコール等を挙げることができる。

また、エステル系可塑剤としては、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族アルコールとのエステル類等を挙げることができ、脂肪族ジカルボン酸として、例えばシュウ酸、コハク酸、セバシン酸、アジピン酸等を挙げることができ、脂肪族アルコールとして、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ヘキサノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、n-ドデカノール、ステアリルアルコール等の一価アルコール、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール等の2価アルコール、また、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリストール等の多価アルコールを挙げができる。また、上記ポリエーテルとポリエステルの2種以上の組み合せからなる共重合体、ジーコポリマー、トリーコポリマー、テトラーコポリマー等、又はこれらのホモポリマー、コポリマー等から選ばれる2種以上のブレンド物が挙げられる。更にエステル化されたヒドロキシカルボン酸等も挙げられる。

フタル酸系可塑剤としては、例えばフタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニル等が挙げられる。

リン系可塑剤としては、例えばリン酸トリクレシル、リン酸トリブチル等が挙げられる。

上記可塑剤は、これらに限定されず、1種でも2種以上用いても構わない。

[0036] 本発明のケナフ纖維とP3HAから得られる組成物は、紙、フィルム、シート、チューブ、板、棒、容器、袋、部品等の成形品とすることができます、この組成物以外の単体物からなる各種纖維、糸、ロープ、織物、編物、不織布、紙、フィルム、シート、チューブ、板、棒、容器、袋、部品、発泡体等に複合化することで単体物性を改善できる。この様にして得られた成形品は、農業、漁業、林業、園芸、医学、衛生品、衣料、非衣料、包装、自動車、建材、その他の分野に好適に用いることができる。

発明の効果

[0037] 本発明は、上述の化学合成系脂肪族ポリエステルや澱粉等の天然高分子で達成が困難な、加工性、強度、耐衝撃性、耐熱性、耐水性に優れた、植物由来の組成物及び成形体を得ることが出来る。また、廃棄時に好気性、嫌気性何れの環境下でも微生物等の作用により分解し、地球上の炭素循環系に還る組成物、成形体が得られる。さらには地球上の二酸化炭素を積極的に固定化できる植物由来の組成物、成形体であり、地球温暖化防止が期待できる。

発明を実施するための最良の形態

[0038] 次に、本発明のケナフ纖維とP3HAから得られる組成物及びその成形品について、実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに制限されるものではない。

また、本発明で使用した樹脂等は以下のように略した。

PHBH:ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート)

HH率:PHBH中の3-ヒドロキシヘキサノエートのモル分率(mol%)

組成物AX:ケナフ纖維とPHBHから得られる組成物及びそれからなる成形体

[0039] <分子量測定法>

P3HA組成物又は成形体の重量平均分子量Mw値を、GPC測定によりポリスチレン換算により求めた。GPC装置はCCP&8020システム(東ソー製)のものを使用し、カ

ラムはGPC K-805L(昭和電工製)、カラム温度は40°Cとし、組成物又は成形体20mgをクロロホルム10mlに溶解したものを、200 μl注入し、Mwを求めた。

[0040] <ケナフ纖維の最長纖維長測定法>

組成物又は成形体の、表面もしくは一部を切り出した任意の切断面について、光学顕微鏡を使用して観察し、観察視野範囲(少なくとも合計400mm²)で最長纖維長を測定した。

[0041] <成形体表面におけるケナフ纖維の占有面積率測定法>

成形体表面の任意の一部分について走査型電子顕微鏡で約4mm²の視野を撮影してから印刷し、ケナフ纖維が露出している部分を紙から切り出して露出部分の重量(W1)を測定し、これと全体重量(W)との割合である(W1/W)×100を、成形体表面におけるケナフ纖維の占有面積率とした。

[0042] <融解温度(Tm)、結晶化温度(Tc)測定法>

示差走査熱量計としてセイコー電子工業製DSC200を用いて、PHBH、組成物AXについて各々1~10mg、10°C/分の昇温速度で、0°Cから樹脂が十分に融解する200°Cまで昇温し(1stRUN)、ついで10°C/分の降温速度で0°Cまで降温し(COOLING)、再度10°C/分の昇温速度で200°Cまで昇温した(2ndRUN)。この時の樹脂の1stRUNの融解に伴う吸熱曲線最大ピークを融解温度Tm1、COOLING時の再結晶化に伴う発熱曲線の最大ピークをTc1とし、2ndRUNでの再結晶化はTc2、融解に伴う吸熱曲線最大ピークをTm2とした。Tc1が存在する場合、結晶化し易いといえる。尚、本発明に使用するPHBH、組成物AXの場合、共重合体であるため、吸熱曲線ピークは、单一又は複数のピークを示し、複数の場合、高温側のピーカップ温度を融解温度Tmとする。

[0043] <曲げ弾性率、曲げ最大強度測定法>

島津製作所製AUTOGRAPH10TBを使用し、JIS K7203に準拠して試験を実施した。

[0044] <IZOD衝撃値測定法>

JIS K7110に準拠して試験を実施した。

[0045] <高荷重化での熱変形温度(HDT)測定法>

東洋精機製HDT&VSPTtesterを使用し、JIS K7207(A法)に準拠して、1.8MPaの荷重での熱変形温度を測定した。

[0046] <耐水性評価法>

成形体を水に浸漬し、約1ヶ月放置した後、表面の状態を目視で観察した。その際の評価基準は以下の通りである。○：表面状態は浸漬前と殆ど変化がない、△：表面にふやけたような部分が若干有る、×：浸漬前と同じ成形体とは思えない。

[0047] (実施例1)

微生物として、*Alcaligenes eutrophus*に*Aeromonas caviae*由来のPHA合成酵素遺伝子を導入した*Alcaligenes eutrophus* AC32(J. Bacteriol., 179, 4821(1997))を用いて、原料、培養条件を適宜調整して生産されたPHBH(HH率8.4mol%、Mw=103万)100重量部に対して、60°C×3時間の条件で加熱乾燥機で乾燥させた纖維長30mmのケナフ纖維束5重量部を添加してから、ハンドブレンドした後、ニーダー付き単軸押出成形機(笠松加工製ラボ万能押出機φ35mm、ペレット化温度150°C)で混合し、組成物A1ペレット(Mw=81万)を得た。

この組成物A1のペレットを射出成形(東芝製80t射出成形機、射出温度140°C)し、1/4インチダンベルを作成した(良好な射出成形体が得られた)。この組成物A1からなるダンベルについて、Mw、成形体中のケナフ纖維の最長纖維長、成形体表面のケナフ纖維比率、Tm1、Tm2、Tc1、Tc2、曲げ弾性率、曲げ最大強度、IZOD衝撃値、HDT、耐水性について測定を実施した。その結果を表1に示す。

ケナフ纖維を添加することで、組成物A1は、未添加物よりも結晶化速度が向上し、曲げ弾性率、曲げ最大強度、IZOD衝撃値が向上し、耐熱性も向上した。耐水性も良好であった。

なお、表1において、「数値<、数値>」はそれぞれ、測定値が「数値を超える、数値未満」であることを意味する。

[0048] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
PHBH樹脂量 (部)	100	100	100	100	100	100	100
ケナフ繊維量 (部)	5	10	20	50	5	10	20
成形体から測定した 分子量 (Mw)	700000	650000	550000	420000	350000	320000	300000
成形体中 ケナフ繊維最長繊維長 (mm)	10>	10>	10>	10>	15>	15>	15>
成形体表面の ケナフ繊維占有面積率 (%)	1>	1>	15>	35>	1>	1>	10>
Tm1 (°C)	142	142	142	141	141	142	141
Tm2 (°C)	141	141	141	141	141	141	141
Tc1 (°C)	59	64	66	67	62	67	68
Tc2 (°C)	なし						
曲げ弾性率 (MPa)	1250<	1580<	1620<	1730<	1380<	1610<	1700<
曲げ最大強度 (MPa)	33<	36<	37<	37<	35<	37<	36<
IZOD衝撃値 (J/m)	31<	33<	34<	35<	22<	24<	24<
HDT(1.8MPa) (°C)	74<	80<	82<	82<	75<	82<	82<
耐水性	○	○	○	△	○	○	○
	比較例1	比較例2	比較例3				
PHBH樹脂量 (部)	100	100	100				
ケナフ繊維量 (部)	0	0	0				
成形体から測定した 分子量 (Mw)	240000	440000	680000				
成形体中 ケナフ繊維最長繊維長 (mm)	—	—	—				
成形体表面の ケナフ繊維占有面積率 (%)	—	—	—				
Tm1 (°C)	142	143	142				
Tm2 (°C)	142	141	141				
Tc1 (°C)	なし	なし	なし				
Tc2 (°C)	56	65	66				
曲げ弾性率 (MPa)	1300	1160	1080				
曲げ最大強度 (MPa)	35	32	31				
IZOD衝撃値 (J/m)	16	22	27				
HDT(1.8MPa) (°C)	67	66	65				
耐水性	○	○	○				

[0049] (実施例2)

ケナフ繊維束の添加量を10重量部とした以外は、実施例1と同様の方法で、組成物A2からなる射出成形ダンベルを得た。測定結果を表1に示す。ケナフ繊維を添加することで、組成物A2は未添加物よりも結晶化速度が向上し、曲げ弾性率、曲げ最大強度、IZOD衝撃値が向上し、耐熱性も向上した。耐水性も良好であった。

[0050] (実施例3)

ケナフ繊維束の添加量を20重量部とした以外は、実施例1と同様の方法で組成物A3からなる射出成形ダンベルを得た。測定結果を表1に示す。ケナフ繊維を添加する

ことで、組成物A3は未添加物よりも結晶化速度が向上し、曲げ弾性率、曲げ最大強度、IZOD衝撃値が向上し、耐熱性も向上した。耐水性も良好であった。

[0051] (実施例4)

ケナフ繊維束の添加量を50重量部とした以外は、実施例1と同様の方法で組成物A4からなる射出成形ダンベルを得た。測定結果を表1に示す。ケナフ繊維を添加することで、組成物A4は未添加物よりも結晶化速度が向上し、曲げ弾性率、曲げ最大強度、IZOD衝撲値が向上し、耐熱性も向上した。耐水性は成形体表面のケナフ繊維にややふやけた部分が観察されたが、実用上特に問題ない程度であった。

[0052] (実施例5)

微生物として、*Alcaligenes eutrophus*に*Aeromonas caviae*由来のPHA合成酵素遺伝子を導入した*Alcaligenes eutrophus* AC32(J. Bacteriol., 179, 4821(1997))を用いて、原料、培養条件を適宜調整して生産されたPHBH(HH率8.4mol%、Mw=51万)を用いて成形体を作製した以外は、実施例1と同様の方法で、組成物A5からなる射出成形ダンベルを得た。測定結果を表1に示す。ケナフ繊維を添加することで、組成物A5は未添加物よりも結晶化速度が向上し、曲げ弾性率、曲げ最大強度、IZOD衝撲値が向上し、耐熱性も向上した。耐水性も良好であった。

[0053] (実施例6)

ケナフ繊維束の添加量を10重量部とした以外は、実施例5と同様の方法で組成物A6からなるMwの異なる射出成形ダンベルを得た。測定結果を表1に示す。ケナフ繊維を添加することで、組成物A6は未添加物よりも結晶化速度が向上し、曲げ弾性率、曲げ最大強度、IZOD衝撲値が向上し、耐熱性も向上した。耐水性も良好であった。

[0054] (実施例7)

ケナフ繊維束の添加量を20重量部とした以外は、実施例5と同様の方法で組成物A7からなるMwの異なる射出成形ダンベルを得た。測定結果を表1に示す。ケナフ繊維を添加することで、組成物A7は未添加物よりも結晶化速度が向上し、曲げ弾性率、曲げ最大強度、IZOD衝撲値が向上し、耐熱性も向上した。耐水性も良好であった。

。

[0055] (比較例1)

微生物として、*Alcaligenes eutrophus*に*Aeromonas caviae*由来のPHA合成酵素遺伝子を導入した*Alcaligenes eutrophus* AC32(J. Bacteriol., 179, 4821(1997))を用いて、原料、培養条件を適宜調整して生産されたPHBH(HH率8.4mol%、Mw=30万)に、ケナフ纖維を添加せず、ペレット化温度140°CでMw=28万のペレットを得た。

このPHBHペレットを実施例1と同様の方法で射出成形機で成形し、1/4インチダンベルを作製した。このPHBHダンベルについて、Mw、Tm1、Tm2、Tc1、Tc2、曲げ弾性率、曲げ最大強度、IZOD衝撃値、HDT、耐水性について測定を実施した。その結果を表1に示す。ケナフ纖維が無いため、結晶化は促進されておらず、同様のMwを有する組成物A7よりも、曲げ弾性率、曲げ最大強度、IZOD衝撃値、耐熱性は劣っていた。耐水性は良好であった。

[0056] (比較例2)

原料、培養条件を適宜調整して生産されたPHBH(HH率8.4mol%、Mw=55万)にケナフ纖維を添加せず、ペレット化温度140°CでMw=50万のペレットを得た以外は、比較例1と同様の方法でPHBH射出成形ダンベルを作製した。その結果を表1に示す。ケナフ纖維が無いため、結晶化は促進されておらず、同様のMwを有する組成物A4、A5よりも、曲げ弾性率、曲げ最大強度、IZOD衝撃値、耐熱性は劣っていた。耐水性は良好であった。

[0057] (比較例3)

原料、培養条件を適宜調整して生産されたPHBH(HH率8.4mol%、Mw=85万)にケナフ纖維を添加せず、ペレット化温度140°CでMw=77万のペレットを得た以外は、比較例1と同様の方法でPHBH射出成形ダンベルを作成した。その結果を表1に示す。ケナフ纖維が無いため、結晶化は促進されておらず、同様のMwを有する組成物A1、A2よりも、曲げ弾性率、曲げ最大強度、IZOD衝撃値、耐熱性は劣っていた。耐水性は良好であった。

[0058] (実施例8)

実施例1で作製した組成物A1をロール成形機で加熱成形し、厚み600 μm のシートを作製した。シート中のケナフ纖維の最長纖維長は10mm以下であった。このシートを惣菜容器形状の金型を設置した真空加熱成形機を使用して成形した結果、加熱時のドローダウンが少なく、金型離型性も良好で、均一な惣菜容器が得られた。

[0059] (比較例4)

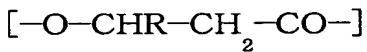
比較例1で作製したPHBHペレットをロール成形機で加熱成形し、厚み600 μm のシートを作製した。このシートを惣菜容器形状の金型を設置した真空加熱成形機を使用して成形した結果、成形体は得られたが、加熱時にドローダウンする場合や金型にシートが粘着する場合があり、場合によってはシートが破れることがあった。

産業上の利用可能性

[0060] 本発明は、上述の化学合成系脂肪族ポリエステルや澱粉等の天然高分子で達成が困難な、加工性、強度、耐衝撃性、耐熱性、耐水性に優れた、植物由来の組成物及び成形体を得ることが出来る。また、廃棄時に好気性、嫌気性何れの環境下でも微生物等の作用により分解し、地球上の炭素循環系に還る組成物、成形体が得られる。さらには地球上の二酸化炭素を積極的に固定化できる植物由来の組成物、成形体であり、地球温暖化防止が期待できる。

請求の範囲

[1] ケナフ纖維と、微生物から生産される式(1)：



(式中、RはC_nH_{2n+1}で表されるアルキル基を表し、nは1～15の整数を表す。)で示される繰り返し単位からなるポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)(略称P3HA)からなる組成物。

- [2] P3HAが、前記式(1)のRにおいてn=1及び3の繰り返し単位からなるポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート)である、請求項1記載の組成物。
- [3] ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート)の共重合成分の組成比が、3-ヒドロキシブチレート／3-ヒドロキシヘキサノエート=99／1～80／20(mol/mol)であることを特徴とする請求項2記載の組成物。
- [4] 組成物全体中、ケナフ纖維1～70wt%、P3HA99～30wt%よりなる請求項1～3の何れか1項に記載の組成物。
- [5] ケナフ纖維の最長纖維長が20mm以下であることを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の組成物。
- [6] 示差走査熱量測定法によるDSC曲線において、P3HA単体の融点よりも30℃以上高い温度から10℃/分で降温した場合に、結晶化に由来する発熱ピークが存在し、同じ条件で作製した試料から測定したP3HA単体の熱変形温度(T_h)と、ケナフ纖維とP3HAからなる組成物の熱変形温度(T_{h*})が、T_{h*} > T_hの関係にあることを特徴とする請求項1～5の何れか1項に記載の組成物。
- [7] 同じ配合、且つ、同じ成形条件で作製した試験片を用いて、曲げ弾性率、曲げ最大強度、IZOD衝撃値を測定した時に、該測定値が、ケナフ纖維とP3HAからなる組成物の重量平均分子量(Mw)の±10%以内の重量平均分子量(Mw)を有するP3HA単体の値以上となることを特徴とする請求項1～6の何れか1項に記載の組成物。
- [8] 請求項1～7の何れか1項に記載の組成物からなる射出成形体。
- [9] 請求項1～7の何れか1項に記載の組成物からなるフィルムもしくはシート状物の成形体、又はそれを用いたプレス成形体。
- [10] 成形体表面積に対し、ケナフ纖維が占める面積割合が50%以下であることを特徴と

する請求項1～7の何れか1項に記載の組成物からなる成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L67/04, C08K7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08L67/04Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-323116 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 26 November, 1999 (26.11.99), Claim 1; Par. No. [0006] (Family: none)	1-10
E, X E, A	JP 2004-331757 A (Kaneka Corp.), 25 November, 2004 (25.11.04), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0033], [0057] (Family: none)	1-3, 9 4-8, 10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 January, 2005 (17.01.05)Date of mailing of the international search report
08 February, 2005 (08.02.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

BEST AVAILABLE COPY

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. C1' C08L 67/04, C08K 7/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. C1' C08L 67/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2005年
日本国公開実用新案公報 1971-2005年
日本国登録実用新案公報 1994-2005年
日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 11-323116 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1999.11.26、【請求項1】、段落【0006】(ファミリーなし)	1-10
EX	J P 2004-331757 A (鐘淵化学工業株式会社) 2004.11.25、【請求項1】-【請求項3】、段落【0033】、【0057】(ファミリーなし)	1-3、9
EA		4-8、10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する図紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
17.01.2005

国際調査報告の発送日
08.2.2005

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）
森川 聰
4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456